

Magyar Kémikusok Egyesülete Csongrád Megyei
Csoportja és a Magyar Kémikusok Egyesülete
rendezvénye

XXXVIII. KÉMIAI ELŐADÓI NAPOK

Program és előadás-összefoglalók



Szegedi Akadémiai Bizottság Székháza
Szeged, 2015. október 26-28.

Szerkesztették:

Bohner Bíborka

SZTE TTIK Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

Mesterházy Edit

SZTE TTIK Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

ISBN 978-963-9970-64-9

KALCIUM- ÉS NÁTRIUM-IZOSZACHARINÁT ELŐÁLLÍTÁSA ÉS JELLEMZÉSE

Dudás Csilla¹, Kutus Bence¹, Böszörményi Éva¹, Medvegy Petronella¹, Orbán-Gyapai Orsolya³, Pálinkó István², Sipos Pál¹

¹Szegedi Tudományegyetem, Szerves Kémiai Tanszék, 6720 Szeged, Dóm tér 8.

²Szegedi Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, 6720 Szeged, Dóm tér 7.

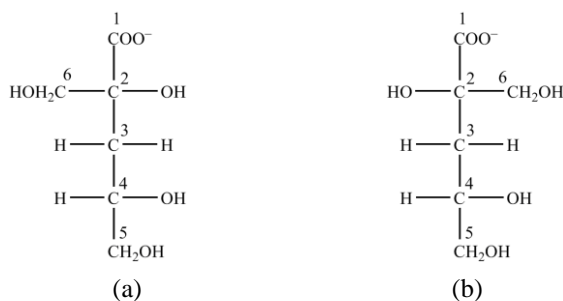
³Szegedi Tudományegyetem, Gyógyszerésztudományi Kar, Farmakognózi Intézet, 6720 Szeged, Eötvös utca 6.

Bevezetés

A kis és közepes aktivitású radioaktív hulladékok hosszú távú tárolásának egyik lehetősége, hogy a radioaktív hulladékot betonba keverve egy mélyen a föld alatt levő tárolóban helyezik el (pl. kimerült bányákban). A beton pórusaiban jelenlévő vizes oldat pH-ja 12,0 és 13,3 között változhat, elsősorban a cement $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -tartalma miatt. Ezek a körülmények a szerves anyagok, mint például a cellulóz – melynek elsődleges forrása a hulladékként kezelt munkaruházat – lebomlását eredményezik.

A cellulóz lúgos közegű degradációjának fő terméke az izoszacharinát – egy poli-hidroxi-karboxilát (1. ábra) –, ami lúgos közegben stabil komplexeket képez fémionokkal. Számos közlemény^[1] számol be az izoszacharinát és különböző aktinoidák között kialakuló komplexekről, melyek csökkentik ezen fémionok szorpcióját a beton pórusaiban, így elősegítik a radioaktív magok geo- és bioszférába jutását.

1. ábra: Az α -izoszacharinát (a) és β -izoszacharinát (b) szerkezeti képlete



A tárolók magas Ca-tartalma miatt a kalcium- és izoszacharinát-ion (ISA^-) között kialakuló komplexek stabilitási állandóinak ismerete igen fontos, azonban a komplexek oldatbeli szerkezete, valamint a kalcium-izoszacharinát ($\text{Ca}(\text{ISA})_2$) oldhatósága az irodalomban nem tisztázott.

Kalcium-izoszacharinát előállítására alapvetően két módszer áll rendelkezésre: az egyik módszer^[2] cellulóz, a másik módszer^[3] laktóz lúgos közegben végbemenő átalakulásán alapul. Kalcium-izoszacharinátból nátriumsó előállítására többféle módszert is közöltek már: Chelex ioncserélő gyanta,^[4] nátrium-oxalát,^[5] nátrium-hidroxid,^[6] nátrium-karbonát^[7] segítségével is állítottak már elő nátrium-izoszacharinátot (NaISA).

Kísérleti rész

Szilárd Ca(ISA)_2 -t Whistler és BeMiller eredeti receptje alapján,^[1] kisebb-nagyobb módosításokkal állítottunk elő: 330 g D-laktóz-monohidrátot és 90 g Ca(OH)_2 -ot oldottunk 3 liter forralt vízben, majd három napig kevertettük a rendszert. A keletkezett szuszpenziót szűrtük, majd a szűrletet egy Büchi R-220 SE Rotavapor berendezés segítségével pároltuk be. A koncentrált oldatból kivált kalciumsót vízből kétszer átkristályosítottuk.

NaISA -t Ca(ISA)_2 és Na_2CO_3 reakciójával állítottunk elő: 50 ml, 5 g Ca(ISA)_2 -t tartalmazó vizes szuszpenzióhoz a sztöchiometrikus mennyiségnél kicsivel kevesebb Na_2CO_3 -ot adtunk, a rendszert két napig kevertettük, majd az oldatot szűrtük, végül liofilizálással nyertünk kristályos NaISA -t.

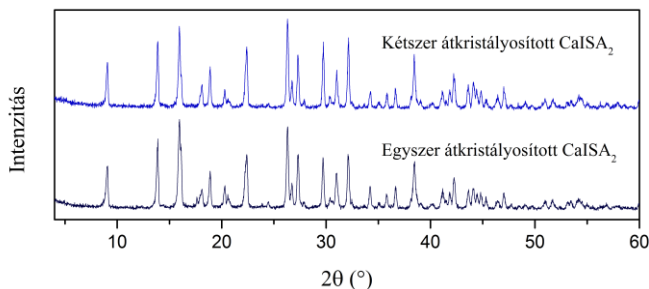
A kapott anyagokat porröntgen-diffraktometria (XRD), közép infravörös spektroszkópia (ATR-IR), mágneses magrezonancia spektroszkópia (NMR) és termogravimetria (TG) segítségével jellemeztük.

Eredmények és értékelésük

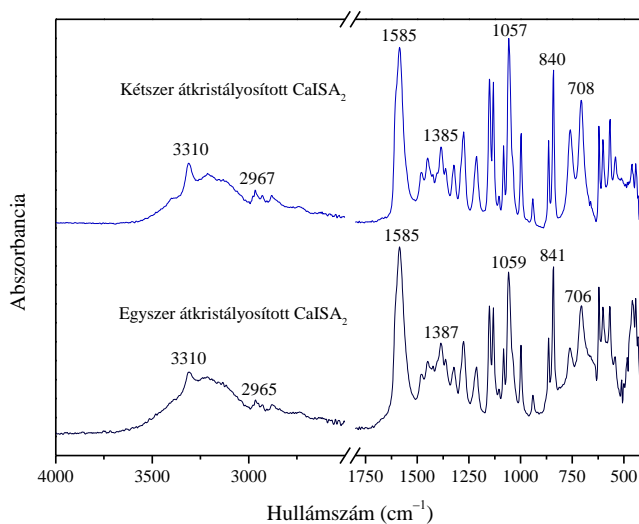
Whistler és BeMiller eredeti receptjét^[1] az alábbi pontokban módosítottuk, melyek elengedhetetlennek bizonyultak a nagy mennyiségű Ca(ISA)_2 előállításánál: az eredeti recept szerint a laktózt és Ca(OH)_2 -ot argonnal öblített vízben oldották, majd három napig állni hagyták. Az argonos öblítés helyett a víz forralása elegendőnek bizonyult a CO_2 eltávolítására. Emellett a három napos állás helyett elengedhetetlen volt a rendszer kevertetése, így lényegesen jobb hozamot tudtunk elérni, valamint az állás során keletkező szűrhetetlen, mézszerű szirup helyett így jól szűrhető elegyet kaptunk. A bepárlást követően kapott Ca(ISA)_2 röntgendiffraktogramját (2. ábra) és ATR-IR spektrumát (3. ábra) az első és második átkristályosítás után is felvettük. Jól látható, hogy a termék röntgendiffraktogramja és infravörös spektruma a két tisztítási lépést követően megegyezik, tehát megállapítható, hogy egyszeri átkristályosítás elegendő a termék tisztításához. A termék tisztaságát gravimetriásan ellenőriztük: 0,5195 g szilárd mintát 8 órán át 900°C -on izzítva 0,0731 g fehér színű anyagot kaptunk (CaO), ez alapján a kiindulási anyag 99,0 %-ban Ca(ISA)_2 -t tartalmazott (100 % tisztaság esetén a névleges tömeg 0,0724 g).

Az infravörös spektrumon 3310 cm^{-1} -nél lévő sáv az O–H rezgésekhez köthető, a 2965 cm^{-1} -nél megjelenő csúcsok pedig a C–H rezgések. A karboxilátcsoportra jellemző aszimmetrikus és szimmetrikus vegyértékrezgés 1585 cm^{-1} -nél és 1387 cm^{-1} -nél jelenik meg. Az 1059 cm^{-1} -nél látható csúcs a C–O nyújtórezgésnek tulajdonítható, míg a 841 cm^{-1} -nél és 706 cm^{-1} -nél jelentkező csúcsok a Ca–OH vegyértékrezgésekhez tartoznak.

2. ábra: Egyszer és kétszer átkristályosított Ca(ISA)_2 röntgendiffraktogramja

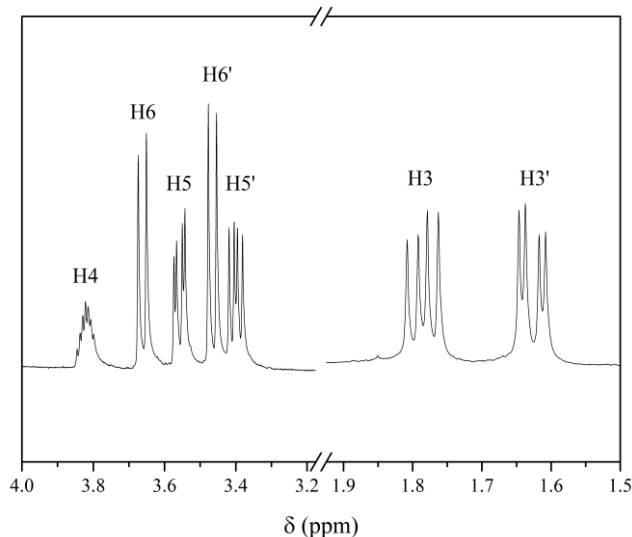


3. ábra: Egyszer és kétszer átkristályosított Ca(ISA)₂ ATR-FTIR spektruma



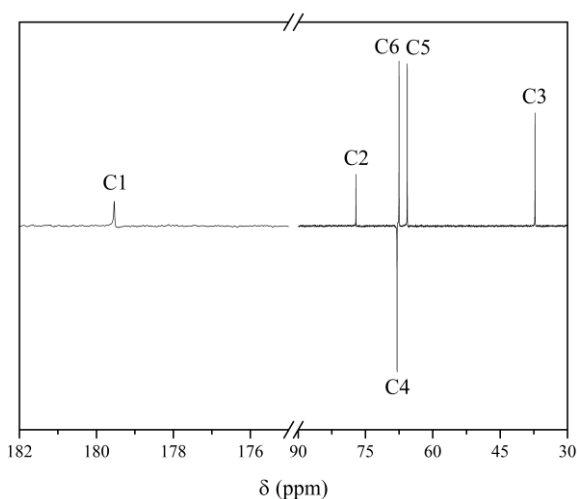
Az előállított Ca(ISA)₂-ról felvett ¹H NMR spektrum a 4. ábrán látható. A csúscsoportok asszignálása a spektrum finomszerkezetének értelmezésével és a csatolási állandók kiszámításával történt. Az általunk felvett spektrum megegyezik az irodalomban fellelhető és a német kutatópartnereink (Karlsruhe Institute of Technology – Institute for Nuclear Waste Disposal) által felvett spektrumokkal, a szintézis tehát sikeresnek mondható. Szennyeződésre utaló csúcsok nem jelentek meg a spektrumon.

4. ábra: Ca(ISA)₂ ¹H NMR spektruma

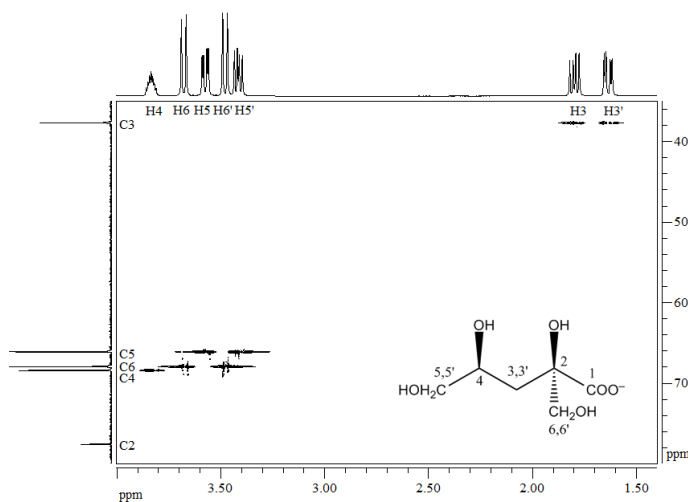


A Ca(ISA)_2 nagy mennyiségű előállítás után a termék egy részét nátriumsóvá alakítottuk nátrium-karbonát segítségével. A NaISA-oldatról felvett ^{13}C NMR spektrum az 5. ábrán látható. A hat csúcs az izoszacharinát-ion hat szénatomjához rendelhető, szennyeződésre utaló csúcs nem jelent meg. A csúcsok azonosítása a 6. ábrán bemutatott ^1H - ^{13}C HSQC NMR spektrum segítségével történt.

5. ábra: A NaISA ^{13}C NMR spektruma



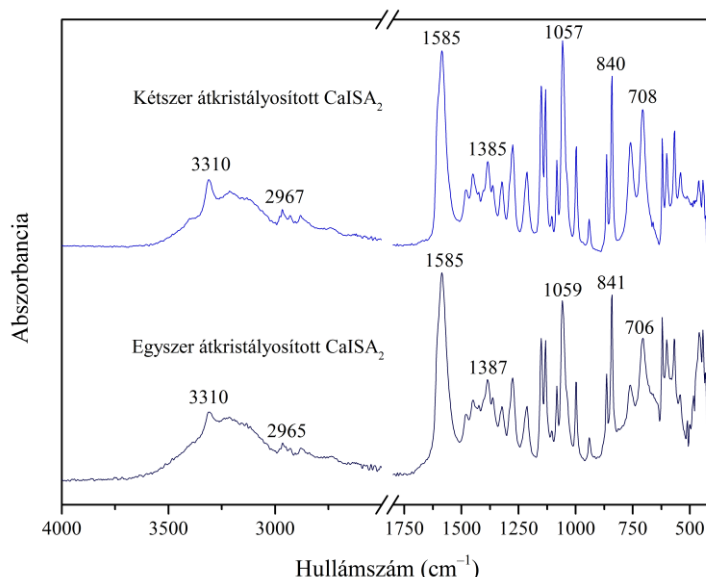
6. ábra: A NaISA ^1H - ^{13}C HSQC NMR spektruma



Felvettük a szilárd NaISA ATR-IR spektrumát is, mely a 7. ábrán látható. Megfigyelhető, hogy a spektrum nagyon hasonlít a Ca(ISA)_2 spektrumára. A ujjlenyomat-

tartomány ugyan kevésbé strukturált, de itt is megjelennek az izoszacharinát-ionra jellemző O–H, C–H, karboxilát (aszimmetrikus és szimmetrikus), C–O és fémion–OH rezgések.

7. ábra: A NaISA ATR-IR spektruma a $\text{Ca}(\text{ISA})_2$ színeképével összehasonlítva



Összefoglalás

Az irodalomban található szintézismódszerek reprodukálásával, valamint különböző módosítások bevezetésével nagy mennyiségű, tiszta $\text{Ca}(\text{ISA})_2$ -t állítottunk elő. XRD és ATR-IR mérések segítségével megállapítottuk, hogy egyszeri átkristályosítással megfelelő tisztaságú termék állítható elő, amit termogravimetriás és NMR-mérések segítségével támasztottunk alá. A $\text{Ca}(\text{ISA})_2$ egy részét Na_2CO_3 segítségével NaISA-vá alakítottuk. A NaISA-oldatról felvett ^1H , ^{13}C és ^1H – ^{13}C HSQC NMR mérések segítségével azonosítottuk az egyes C-atomokhoz rendelhető csúcsokat. A NaISA IR spektrumát összehasonlítva a $\text{Ca}(\text{ISA})_2$ színeképével megállapítottuk, hogy ugyan az ujjlenyomat-tartomány a NaISA esetében kevésbé strukturált, a vegyületre jellemző rezgések megjelennek a spektrumon.

Irodalomjegyzék

- [1] X. Gaona, V. Montoya, E. Colàs, M. Grivé, L. Duro, *Journal of Contaminant Hydrology*, **2008** (102) 217-227
- [2] P.B. Shaw, G.F. Robinson, C.R. Rice, P.N. Humphreys, A.P. Laws, *Carbohydrate Research*, **2012** (349) 6-11
- [3] R.L. Whistler, J.N. BeMiller, in *Methods of Carbohydrate Chemistry*, Vol. 2. *Reactions of Carbohydrates*, Academic Press, New York, **1963** 477-479.
- [4] L.R. Van Loon, M.A. Glaes, K. Vercammen, *Acta Chemica Scandinavica*, **1999** (53) 235-240.
- [5] R.P. Bontchev, R.C. Moore, *Carbohydrate Research*, **2004** (339) 2811-2816.

- [6] H. Cho, D. Rai, N.J. Hess, Y. Xia, L. Rao, *Journal of Solution Chemistry*, **2003** (32) 691-702.
- [7] A. Allard, C. Ekberg, *Journal of Solution Chemistry*, **2006** (35) 1173-1186